

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Int. Cl.:

C 08 f, 15/04

C 08 f, 19/00

Deutsche Kl.:

39 b4, 15/04

39 b4, 19/00

(10)

Offenlegungsschrift 2 332 890

(11)

Aktenzeichen: P 23 32 890.7

(21)

Anmeldetag: 28. Juni 1973

(22)

Offenlegungstag: 17. Januar 1974

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 29. Juni 1972

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 267441

(54)

Bezeichnung: Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von elastomeren Copolymerisaten von Äthylen mit einem höheren α -Olefin

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Esso Research and Engineering Co., Linden, N. J. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Eggert, H.-G., Dipl.-Chem.Dr., Pat.-Anw., 5000 Köln-Lindenthal

(72)

Als Erfinder benannt: Wagensommer, Joseph, Westfield, N.J. (V.St.A.)

DT 2 332 890

PATENTANWALT DR. HANS-GUNTHER EGGERT, DIPLOM-CHEMIKER
5 KÖLN 51, OBERLÄNDER UFER 90
2332890

Köln, den 25.6.1973
Eg/Ax/Hz

Esso Research and Engineering Company, Linden,
New Jersey, USA

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von elastomeren
Copolymerisaten von Äthylen mit einem höheren α -Olefin

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von elastomeren Copolymerisaten von Äthylen mit höheren α -Olefinen, insbesondere die Herstellung von EPDM-Elastomeren mit verhältnismäßig weiter Molekulargewichtsverteilung bei sehr enger Verteilung der Zusammensetzung, d.h. der Mengenverhältnisse der Bestandteile.

Es sind zahlreiche Katalysatorsysteme vom Ziegler-Typ bekannt. Die gebräuchlichsten Ziegler-Katalysatoren sind die Vanadin- und Titanhalogenide, die allein oder in Kombination mit den verschiedensten Organoaluminiumverbindungen als Reduktionsmittel verwendet werden.

Durch Verwendung verschiedener Kombinationen dieser Ziegler-Katalysatorsysteme ist es möglich, die Molekulargewichtsverteilung, den Gelgehalt, die Verteilung der Monomerensequenzen und Monomerengehälfte im jeweiligen EPDM-Elastomeren sowie viele andere Eigenschaften der Polymerisate zu regeln und einzustellen. In diesem Zusammenhang gibt es eine als "Polydispersität" (Q) bekannte Wechselbeziehung zwischen dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts und dem Zahlenmittel des Molekulargewichts. Diese Beziehung wird empirisch als M_w/M_n ausgedrückt. Q kann bekanntlich einen Wert bis etwa 20 haben, der auf eine sehr weite Molekulargewichtsverteilung innerhalb einer gegebenen Polymerprobe hinweist.

309883/1345

ORIGINAL INSPECTED

Diese Eigenschaft beeinflußt zusammen mit dem Molekulargewicht und der Zusammensetzung des Polymerisats unmittelbar die Verarbeitbarkeit des Elastomeren. Bis zum Zeitpunkt der Erfindung war es jedoch nicht bekannt, wie EPDM-Elastomere mit einer bestimmten Kombination von Eigenschaften hergestellt werden können. Diese Kombination ist eine erweiterte Molekulargewichtsverteilung und eine enge Verteilung bezüglich der Zusammensetzung.

Es ist bekannt, daß gewisse Ziegler-Katalysatoren durch Verwendung einer Reihe von wenigstens drei Reaktoren reaktiviert werden können. Die EPDM-Reaktion wird in allen drei Reaktoren durchgeführt, indem der gesamte Katalysator in den ersten Reaktor gegeben und den folgenden Stufen ein Reaktivator zugesetzt wird. Ein kürzlich erteiltes Patent, das diese Lehre gibt, ist das USA-Patent 3 629 212. Dieses Herstellungsverfahren hat den Nachteil, daß durch den Reaktivator erhöhte Kosten und Reinigungsprobleme entstehen.

Es wurde nun gefunden, daß die Molekulargewichtsverteilung von EPDM-Elastomeren bei gleichzeitiger Verengung der Verteilung der Zusammensetzung, d.h. der Anteilbereiche der Bestandteile, bei einem kontinuierlichen Verfahren unter Verwendung einer aus zwei Reaktoren bestehenden Reihe ohne Verwendung eines Reaktivators erweitert werden kann.

Dies wird erreicht, indem man dem ersten Reaktor ein Lösungsmittel, die Monomeren, den Katalysator und die Organo-aluminiumverbindung als Cokatalysator bei einer Temperatur von -50° bis 150°C und einem Druck von 0 bis 70 atü zuführt, den Polymerzement aus dem ersten Reaktor abzieht und ihn dem zweiten Reaktor zusammen mit zusätzlichem Cokatalysator und Monomerem oder Katalysator zuführt. Der zweite Reaktor wird im wesentlichen bei der gleichen Temperatur und beim gleichen Druck wie der erste Reaktor gehalten. Der Inhalt des Reaktors wird durch Verwendung eines im Reaktoreinsatz verwendeten gekühlten Verdünnungs-

309883 / 1345

ORIGINAL INSPECTED

2302090

mittels bei einer verhältnismäßig konstanten Temperatur gehalten.

Das erhaltene EPDM-Elastomere hat einen Q-Wert von 2 bis 8. Das Produkt wird unter Verwendung einer durch Mischen von VOCl_3 mit $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (worin R ein $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylrest ist) hergestellten Katalysatorkomponente als Katalysator hergestellt. Als Organoaluminiumverbindung, die als Reduktionsmittel dient, wird vorzugsweise ein Alkylaluminiumsesquihalogenid verwendet.

Die Erfindung wird nachstehend in Verbindung mit dem in der Abbildung dargestellten Verfahrensschema beschrieben. Die Monomeren, Lösungsmittel, der Katalysator und der Co-katalysator werden kontinuierlich dem Rührwerksreaktor 1 zugeführt. Der Polymerzement wird ohne Abtötung oder sonstige Deaktivierung der Katalysatorkomponenten, ausgenommen durch den Abbau innerhalb des Reaktors, unmittelbar vom Reaktor 1 in den Reaktor 2 eingeführt. Dem Reaktor 2 werden kontinuierlich zusätzliches Monomeres und/oder Cokatalysator, Katalysator und Lösungsmittel zugeführt. In keinen der Reaktoren wird ein Reaktivator eingeführt. Die Monomeren werden im Reaktor 2 weiter polymerisiert.

Die Temperatur in den Reaktoren wird durch Verwendung von Wärmeaustauschern oder anderen üblichen Mitteln verhältnismäßig konstant gehalten. Vorzugsweise wird die Temperatur durch Einführung eines gekühlten Verdünnungsmittels in die Reaktionszone aufrechterhalten.

Anschließend an die Polymerisation im Reaktor 2 wird der Polymerzement ausgetragen und Katalysatordeaktivatoren zugeführt, wo der Zement "deaktiviert", das Polymerisat isoliert und der Fertigbehandlung zugeführt wird. Nach dem zweiten Reaktor können übliche Methoden angewandt und Deaktivierungsmittel verwendet werden, um die kombinierten Katalysatorkomponenten zu deaktivieren und nicht umgesetzte

309883 / 1345

ORIGINAL INSPECTED

Monomere, Lösungsmittel und fertiges Polymerisat aus dem Reaktionsgemisch zurückzugewinnen bzw. zu isolieren. Wie bei allen Ziegler-Natta -Polymerisationen üblich, werden alle Monomeren, Lösungsmittel und Katalysatorkomponenten vollständig getrocknet und von gelöster Feuchtigkeit oder anderen Bestandteilen, von denen bekannt ist, daß sie die Aktivität des Katalysatorsystems beeinträchtigen, befreit. Zuführungsbehälter, Leitungen und Reaktoren können durch Abdecken mit einem trockenen Inertgas, z.B. Stickstoff, geschützt werden.

Wasserstoff kann durch gesonderte Leitungen jeder beliebigen Stufe oder mit dem Lösungsmittel der ersten Stufe oder mit den Monomeren in den anschließenden Stufen zur Einstellung des Molekulargewichts zugeführt werden.

Das beim Verfahren hergestellte EPM- oder EPDM-Elastomere ist ein Interpolymerisat von Äthylen mit einem oder mehreren höheren α -Olefinen mit 3 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise Propylen (EPM). Zusätzlich kann ein nicht konjugiertes acyclisches oder alicyclisches Dien zugegeben werden, um ungesättigte Einheiten in das Polymerisat einzuführen (EPDM).

Monomere

Das Verfahren gemäß der Erfindung eignet sich für die Homopolymerisation von α -Olefinen, z.B. Äthylen, Propylen und Buten-1, jedoch ist die Erfindung hauptsächlich auf die Herstellung von elastomeren Copolymerisaten von Äthylen mit einem $C_3-C_8-\alpha$ -Olefin und elastomeren Terpolymeren von Äthylen mit einem $C_3-C_8-\alpha$ -Olefin und einem nicht konjugierten acyclischen oder alicyclischen Diolefins gerichtet.

Als repräsentative Beispiele von $C_3-C_8-\alpha$ -Olefinen, die als Monomere mit Äthylen für die Herstellung von Copolymeren oder Terpolymeren verwendet werden können, seien genannt:

- A. Geradkettige acyclische α -Olefine, z.B. Propylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1 und Octen-1.
- B. Verzweigte acyclische α -Olefine, z.B. 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1 und 5,5-Dimethylhexen-1.
- C. Alicyclische, d.h. carbocyclische α -Olefine, z.B. Vinylcyclopentan, Allylcyclopentan und Vinylcyclohexan.

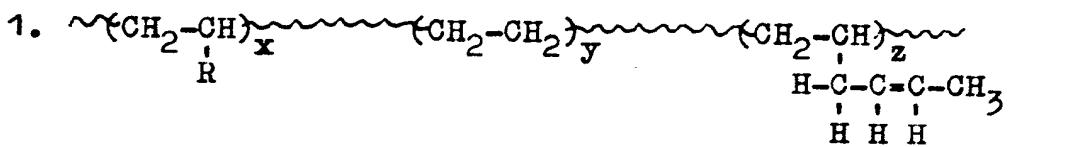
Als repräsentative Beispiele von nicht konjugierten Diolenen, die als dritte Monomere im Terpolymeren verwendet werden können, seien genannt:

- A. Geradkettige acyclische Diene, z.B. 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien und 1,6-Octadien.
- B. Verzweigte acyclische Diene, z.B. 5-Methyl-1,4-hexadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien, 3,7-Dimethyl-1,7-octadien und die Isomerengemische von Dihydromyrcen und Dihydroocimen.
- C. Alicyclische Diene mit einem Ring, z.B. 1,4-Cyclohexadien, 1,5-Cyclooctadien, 1,5-Cyclododecadien, 4-Vinylcyclohexan, 1-Allyl-4-isopropylidencyclohexan, 3-Allylcyclopenten, 4-Allylcyclohexen und 1-Isopropenyl-4-(4-butenyl)cyclohexan.
- D. Alicyclische Diene mit mehreren verschmolzenen und überbrückten Ringen, z.B. Tetrahydroinden, Methyltetrahydroinden, Dicyclopentadien, Bicyclo(2,2,1)hepta-2,5-dien, 2-Methylbicycloheptadien, Alkenyl-, Alkyliden-, Cycloalkenyl- und Cycloalkylidennorbornene, z.B. 5-Methylen-2-norbornen, 5-Athyliden-2-norbornen, 5-Propenyl-2-norbornen, 5-Isopropylidennorbornen, 5-(4-Cyclopentenyl)-2-norbornen und 5-Cyclohexyliden-2-norbornen.

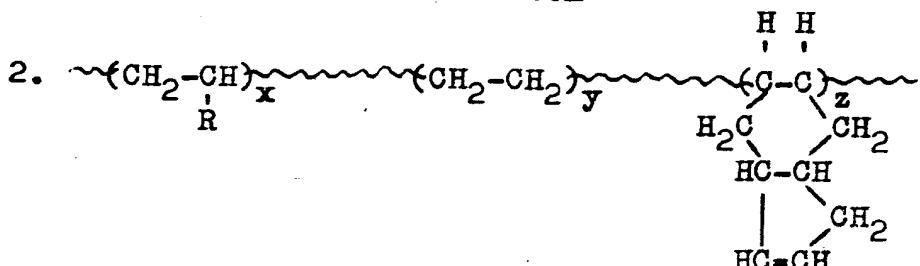
Die geeigneten nicht konjugierten Diolefine enthalten im allgemeinen 5 bis 14 C-Atome, und die sie enthaltenden Terpolymeren haben aus der Viskosität berechnete mittlere

Molekulargewichte von etwa 30.000 bis 350.000, vorzugsweise etwa 100.000 bis 250.000, bestimmt in Dekalin bei 135°C.

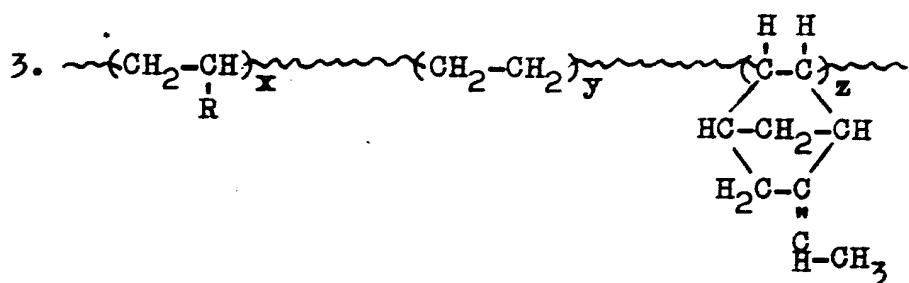
Strukturell können die Terpolymeren gemäß der Erfindung für die verschiedenen dritten nichtkonjugierten Dienmonomeren als regellose Polymerisate mit folgenden Komponenten dargestellt werden:



Höhere α -Olefin-einheiten Äthylen-einheiten 1,4-Hexadieneeinheiten



Höhere α -Olefin-einheiten Äthylen-einheiten Tetrahydroinden-einheiten



Höhere α -Olefin-einheiten Äthylen-einheiten 5-Äthyldien-2-norbornen-einheiten

Hierin sind x, y und z ganze Zahlen, die im allgemeinen im Bereich von 1 bis 15 liegen.

Lösungsmittel und Dispergiermittel

Geeignete Medien zur Auflösung oder Dispergierung der Katalysatorkomponenten und der Reaktionsprodukte und zum Wärmeaustausch können aus der allgemeinen Gruppe der Erdölkohlenwasserstoffe und halogenierten Kohlenwasserstoffe gewählt werden. Bevorzugt werden geradkettige oder verzweigte gesättigte C₁₂-Kohlenwasserstoffe oder niedrigere Kohlenwasserstoffe, jedoch können ebensogut gesättigte alicyclische oder aromatische C₅-C₉-Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 C-Atomen im Molekül sind ebenfalls geeignet. Brauchbar ist auch flüssiges Propylen. Als Beispiele repräsentativer Lösungsmittel und Dispergiermittel, die außerdem für die Abfuhr der Reaktionswärme geeignet sind, sind zu nennen: Propylen, Propan, Butan, Pentan, Cyclopentan, Hexan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, Heptan, Methylcyclohexan, Isooctan, Benzol, Toluol, gemischte Xybole, Cumol, Dichloräthan, Trichloräthan, o-Dichlorbenzol und Tetrachloräthylen(Perchloräthylen).

Hauptkatalysatoren

Als Katalysatoren werden für die Zwecke der Erfindung Übergangsmetallverbindungen von Metallen der Gruppen IVb, Vb und VIb des Periodensystems verwendet. Besonders vorteilhaft sind Vanadin- und Titanverbindungen. Besonders bevorzugt werden Vanadinverbindungen der allgemeinen Formel VO_zX_t, worin z einen Wert von 0 oder 1 und t einen Wert von 2 bis 4 hat. X wird unabhängig aus der aus Halogenen mit einer Ordnungszahl von 17 oder mehr als 17, Acetylacetonaten, Halogenacetylacetaten, Alkoxyden und Halogenalkoxyden bestehenden Gruppe gewählt. Als Beispiele sind VOCl₃, VCl₄, VO(OEt)₃, VO(AcAc)₂, VOCl₂(OBu), V(AcAc)₃ und VOCl₂AcAc, worin (AcAc) ein Acetylacetonat ist, zu nennen. Bevorzugt wird VOCl₃.

Die Titanverbindungen, die in Kombination mit Vanadinverbindungen verwendet werden können, haben die allgemeine

309883 / 1345

ORIGINAL INSPECTED

Formel $Ti(OR)_4$, in der R ein acyclischer oder alicyclischer einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen ist.

Besonders bevorzugt von den brauchbaren Katalysatoren werden Vanadyltrichlorid ($VOCl_3$), Vanadintetrachlorid (VCl_4) und Tetrabutyltitanat ($Ti(OBu)_4$), das in Kombination mit $VOCl_3$ verwendet wird.

Cokatalysatoren

Als Cokatalysatoren eignen sich für die Zwecke der Erforschung reduzierende metallorganische Verbindungen aus den Gruppen IIa, IIb und IIIa, insbesondere Organoaluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $AlR'^mX'n$, worin R' ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest, nämlich ein C_1-C_{12} -Alkylrest, -Alkylarylrest, -Arylalkylrest oder -Cycloalkylrest, m eine Zahl von 1 bis 3, X' ein Halogen mit einer Ordnungszahl von 17 oder mehr als 17 (Cl, Br und I) und die Summe von m und $n = 3$ ist. Verschiedene Gemische von Cokatalysatoren können verwendet werden.

Als Beispiele geeigneter Cokatalysatoren sind $Al(Et)_3$, $Al(isoBu)_3$, Et_2AlCl , $EtAlCl_2$ und $Et_3Al_2Cl_3$ zu nennen.

Reaktionsbedingungen

1. Temperatur: Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von -50° bis $150^\circ C$, vorzugsweise 0° bis $100^\circ C$, insbesondere 10° bis $70^\circ C$ durchgeführt.

2. Druck: Der Druck, bei dem die Polymerisation durchgeführt wird, hängt von der Reaktionstemperatur und Polymerisationsgeschwindigkeit ab, jedoch wird der Druck in jedem Fall so hoch gehalten, daß er dem Dampfdruck des Lösungsmittels und der Reaktionsteilnehmer insgesamt entspricht. Bei dem besonders bevorzugten Temperaturbereich liegt der Druck, der erforderlich ist, um die Reaktions-

teilnehmer in der Flüssigphase zu halten, bei etwa 4,2 bis 21 atü.

3. Konzentration der Monomeren: In Abhängigkeit davon, ob ein elastomeres EPM-Copolymerisat oder ein elastomeres EPDM-Terpolymeres hergestellt werden soll, werden die Monomeren der ersten Stufe und der anschließenden Stufe in einem bevorzugten Molverhältnis zugeführt. Für ein typisches EPDM-Elastomeres werden die Monomeren beispielsweise in folgenden Mengen in alle Stufen eingeführt:
Äthylen 2 bis 15 Gew.-Teile, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Lösungsmittel;
Propylen 4 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 6 bis 20 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Lösungsmittel, und 5-Äthyliden-2-norbornen 0,1 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Lösungsmittel.

4. Katalysatorkonzentration: Der Übergangsmetallkatalysator, z.B. VOCl_3 , wird, gegebenenfalls mit einem Lösungsmittel verdünnt, dem ersten Reaktor so zugeführt, daß seine Konzentration im Gesamtlösungsmittel 0,01 bis 5,0 mMol, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 mMol/l, beträgt.

Die als Cokatalysator verwendete Organoaluminiumverbindung, die ebenfalls vorher mit dem Lösungsmittel verdünnt werden kann, wird gleichzeitig der ersten Stufe in einer solchen Menge zugeführt, daß der Übergangsmetallkatalysator auf maximale Aktivität gebracht wird. Das Molverhältnis von Organoaluminiumverbindung zum Übergangsmetallkatalysator liegt im allgemeinen im Bereich von 1,0 bis 20 Mol Organo-aluminiumverbindung pro Mol Übergangsmetallverbindung.

Dem zweiten Reaktor kann die Organoaluminiumverbindung in der gleichen Menge oder in einer größeren Menge als dem ersten Reaktor zugeführt werden.

Wasserstoff kann zur Einstellung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung allen Stufen in einer Menge

von 1,0 bis 10.000 Teilen pro Million Teile Äthylen zugesetzt werden.

Die vorstehende Beschreibung zeigt, daß gemäß der Erfahrung die Monomeren, Cokatalysatoren und Wasserstoff in beliebiger Kombination in die zweite Stufe eingeführt werden können. Es ist möglich, den Übergangsmetallkatalysator nur der ersten Stufe zuzuführen.

Die Reaktionszonen können auch in anderer Weise angeordnet werden, um die unter Verwendung von zwei hintereinander geschalteten Reaktoren erzielten guten Ergebnisse zu erreichen. In einem einzelnen Reaktor kann eine waagerechte Trennwand eingebaut werden, die den Reaktor in zwei getrennte Zonen für die Polymerisation unterteilt. Bei einer solchen Anordnung werden getrennte Zuführungen für jede Reaktionszone vorgesehen. Das Lösungsmittel, die Monomeren, der Katalysatoren und der Cokatalysator werden jeder Zone in der gleichen Reihenfolge wie zwei getrennten Reaktoren zugeführt.

Bei beiden Methoden ist die Möglichkeit gegeben, die Zugabe verschiedener Komponenten des Einsatzes zu verändern. In Abhängigkeit von der jeweils gewünschten Zusammensetzung des Polymerisats können zusätzliches Äthylen, höheres α -Olefin oder nichtkonjugiertes Dien dem zweiten Reaktor oder der zweiten Zone allein oder in einer bestimmten Kombination zugeführt werden. Es ist auch möglich, alle in den Reaktor 1 eingesetzten Monomeren in den Reaktor 2 einzuführen.

Als weitere Variante könnte im Reaktor 2 eine andere Organo-aluminiumverbindung als im Reaktor 1 verwendet werden. Wenn beispielsweise Diäthylaluminiumchlorid als Cokatalysator im Reaktor 1 verwendet wird, könnte Äthylaluminiumsesquichlorid in den Reaktor 2 eingeführt werden. Interessante Auswirkungen auf die Molekulargewichtsverteilung wurden bei dieser Arbeitsweise festgestellt.

309883 / 1345

ORIGINAL INSPECTED

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

Zwei mit Kühlmanteln (nicht dargestellt) versehene, auf die in der Abbildung dargestellte Weise hintereinander geschaltete Reaktoren wurden für die nachstehend beschriebenen Versuche verwendet. Beim stationären Zustand hatte der Reaktor 1 beim Überlauf ein Volumen von 5,68 l und der Reaktor 2 ein Volumen von 5,68 l. Die Temperatur wurde in den Reaktoren 1 und 2 durch Vorkühlen des Reaktoreinsatzes aufrechterhalten, indem, von einem empfindlichen Temperaturregler gesteuert, Kühlwasser durch den Mantel umgewälzt wurde. Die im Lösungsmittel gelöste Katalysatorkomponente wurde dem Reaktor mit einer Pumpe genau zudosiert.

Der Katalysator und der Cokatalysator wurden in den folgenden Mengen in den ersten Reaktor eingeführt:

- 1) $\text{VOCl}_3\text{-Ti(O-butyl)}_4$: 1,5 g/Stunde.
- 2) Diäthylaluminiumchlorid (Et_2AlCl): 6,3 g/Stunde.

Das Molverhältnis von VOCl_3 zu Ti(O-butyl)_4 betrug 2:1. Der Katalysator wurde mit Hexan verdünnt. In den zweiten Reaktor wurden die Katalysatorkomponenten in folgenden Mengen eingeführt:

- 1) Et_2AlCl : 3,15 g/Stunde.
- 2) $\text{VOCl}_3\text{-Ti(O-Bu)}_4$: 0,75 g/Stunde.

Die übrigen Einsatzmaterialien wurden in den nachstehend in Tabelle I genannten Mengen in den Reaktor 1 und/oder 2 eingeführt.

Tabelle I Reaktoreinsatz

<u>Einsatz, g/Stunde</u>	<u>Reaktor 1</u>	<u>Reaktor 2</u>
n-Hexan	40.000	-
Äthylen	900	-
Propylen	2700	-
5-Äthyliden-2-norbornen (ENB)	54,0	-

Die Temperatur beider Reaktoren wurde bei 32°C gehalten. Das in der ersten Stufe gebildete Äthylen-Propylen-ENB-Polymerisat wurde als Zement in die zweite Stufe eingeführt, wo die zusätzlichen Katalysatoren zugegeben wurden und weitere Polymerisation stattfand.

Die Verweilzeit betrug in beiden Reaktoren je 5 Minuten. Bei diesem Versuch wurde ein Äthylen-Propylen-ENB-Terpolymeres mit einer verhältnismäßig weiten Verteilung von Zusammensetzung und Molekulargewicht erhalten. Der Wirkungsgrad des Katalysators war verhältnismäßig gering im Vergleich zu den Versuchen, bei denen die eingesetzten Monomeren auf die Reaktorstufen aufgeteilt wurden.

Beispiel 2

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur und nach der gleichen allgemeinen Arbeitsweise wurden die Monomeren und Katalysatorkomponenten in den in Tabelle II genannten Mengen in die Reaktoren eingeführt. Bei diesem Versuch wurden die eingesetzten Monomeren auf die Reaktoren 1 und 2 aufgeteilt, während der Katalysator und der Cokatalysator insgesamt dem Reaktor 1 zugeführt wurde. Als Lösungsmittel wurde Hexan in beide Reaktoren eingeführt. Die Temperatur der Reaktoren betrug etwa 32°C, und der Druck wurde bei etwa 4,2 atü gehalten.

Tabelle II
Geteilter Einsatz der Monomeren

<u>Einsatz (g/100 g Hexan)</u>	<u>Reaktor 1</u>	<u>Reaktor 2</u>
Hexan, g/Stunde	15.000	15.000
Äthylen	1,50	1,50
Propylen	4,50	4,50
ENB	0,09	0,09
VOCl ₃	0,0075	-
Ti(O-butyl) ₄	0,0075	-
Et ₂ AlCl	0,0315	-
Verweilzeit, Minuten	6,6	6,6
Wirkungsgrad des Katalysators (g Polymerisat/g VOCl ₃)	620	
Propylenumsatz	21%	

Mit dem gebildeten Polymerisat wurde eine Mischung der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Polymerisat	100 Teile
FEF-Ruß	70 "
SRF-Ruß	30 "
Naphthenisches Öl (Flexon 886)	100 "
Stearinsäure	1
ZnO	5
Schwefel	0,85
TMTDS (Tetramethylthiuramdisulfid)	0,5
TDEDL (80%ig)	0,5
DPTTS	0,5
MBT (Mercaptobenzothiazol)	0,5

Die Polymermischung hatte nach Vulkanisation für 20 Minuten bei 160°C die folgenden Eigenschaften:

Zugfestigkeit	121 kg/cm ²
Dehnung	660%
Modul bei 300% Dehnung	44 kg/cm ²
Shore A-Härte	46

233190

Das ursprüngliche Polymerisat hatte eine Mooney-Viskosität ML-260 (1+8) von 42, einen Äthylengehalt von 60,5 Gew.-%, ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (\bar{M}_n) von $70,0 \times 10^{-3}$ und eine Grenzviskosität (I.V.) von 3,0..

Beispiel 3

Unter Verwendung der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 und nach dem gleichen allgemeinen Verfahren wurden die Monomeren und Katalysatorkomponenten in den in Tabelle IIIA genannten Mengen in die Reaktoren gegeben. In diesem Fall wurden die zugeführten Monomeren auf die Reaktoren 1 und 2 aufgeteilt, während der Katalysator und der Cokatalysator ausschließlich in den Reaktor 1 eingeführt wurden, wobei jedoch Äthylaluminiumsesquichlorid als zweiter Cokatalysator dem Reaktor 2 zugesetzt wurde.

Tabelle IIIA

Geteilte Zuführung der Monomeren und Verwendung eines zweiten Cokatalysators

<u>Einsatz (g/100 g Hexan)</u>	<u>Reaktor 1</u>	<u>Reaktor 2</u>
Hexan, g/Stunde	15.000	15.000
Äthylen	1,50	1,50
Propylen	4,50	4,50
ENB	0,09	0,09
VOCl ₃	0,0075	-
Ti(OBu) ₄	0,0075	-
Et ₂ AlCl	0,0315	-
Et ₃ Al ₂ Cl ₃	-	0,0107
Reaktortemperatur	32°C	32°C
Druck	4,2 atü	4,2 atü
Verweilzeit, Minuten	6,6	6,6
Wirkungsgrad des Katalysators, g Polymerisat/g VOCl ₃	613	
Propylenumsatz	21%	
Gewichts-% Äthylen	59,5	
" " ENB	2,9	
Mooney-Viskosität ML-260 (1+8)	30	
Grenzviskosität	2,7	
$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	70,0	
	309883 / 1345	

2332890

Mit dem gebildeten Polymerisat wurde eine Mischung der in Beispiel 2 genannten Zusammensetzung hergestellt. Die Mischung wurde 20 Minuten bei 160°C vulkanisiert. Das Vulkanisat hatte die folgenden Eigenschaften:

Tabelle IIIIB: Eigenschaften

Zugfestigkeit	117 kg/cm ²
Dehnung	680%
Modul bei 300% Dehnung	41 kg/cm ²
Shore A-Härte	44

Die gemäß den Beispielen 2 und 3 herstellten Polymerivate zeigen eindeutig bessere kautschuktechnische Eigenschaften als das Polymerisat, das zum Vergleich auf die in Beispiel 4 beschriebene Weise hergestellt wurde. Außerdem ergaben Elutionsfraktionsuntersuchungen dieser Polymerivate eine sehr enge Verteilung hinsichtlich der Zusammensetzung. Dies wurde durch die Infrarotanalyse und Bestimmungen der Grenzviskosität (in Dekalin) bestätigt.

Beispiel 4

Auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise, jedoch unter Einführung aller Monomeren und des Katalysators (einschließlich des Cokatalysators) nur in den ersten Reaktor wurde ein Polymerisat mit den in Tabelle IV genannten Eigenschaften hergestellt.

Tabelle IV: Vergleichsversuch

Mooney-Viskosität ML-260 (1+8)	29
Äthylen	57,7 Gew.-%
ENB	3,5 Gew.-%
Grenzviskosität	2,1
$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	57,0

Eigenschaften der vulkanisierten Polymermischung
(wie in Beispiel 2)

Zugfestigkeit	91,4 kg/cm ²
Dehnung	590%
Modul bei 300% Dehnung	34 kg/cm ²
Shore A-Härte	44

309883 / 1345

Die in den folgenden Beispielen beschriebenen Versuche wurden durchgeführt, um die bei Verwendung von zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren möglichen Variationen bei Zugabe der Monomeren, des Katalysators und/oder des Cokatalysators in der oben beschriebenen Weise zu veranschaulichen.

Ein mehrstufiges Reaktorsystem mit kontinuierlichem Durchfluß, wie es in Beispiel 1 beschrieben wurde, wurde bei allen nachstehend beschriebenen Versuchen verwendet. Äthylen, Propylen und Wasserstoff als Kettenüberträger (falls verwendet) konnten beiden Reaktoren als Gase zudosiert werden. Alle Ausgangsmaterialien wurden in üblicher Weise gereinigt, um Gifte für Ziegler-Katalysatoren zu entfernen. Der Katalysator (Vanadinverbindung) und der Cokatalysator (Aluminiumalkyl) wurden getrennt in den Reaktor eingeführt, in dem sich der aktive Katalysator *in situ* bildete. Der Reaktordruck betrug 1,03 bis 1,1 kg/cm². Bei einigen Versuchen wurden der gesamte Katalysator, der gesamte Cokatalysator und das Hexan als Lösungsmittel in den ersten Reaktor eingeführt.

Das aus dem Reaktor 2 austretende Produkt wurde in einen Abscheider geführt, wo die nicht umgesetzten Gase abgeblasen wurden und der Polymerzement gesammelt wurde. Das Lösungsmittel wurde später aus dieser Lösung durch Strippen mit Wasserdampf entfernt. Das isolierte Polymerisat wurde durch Pressen getrocknet.

In den Beispielen 8 und 9 wurde ein aus zwei Reaktoren bestehendes System mit einem 3,8 l-Reaktor und einem 11,36 l-Autoklaven, die hintereinandergeschaltet waren, verwendet. Die Reaktoren wurden bei 5,3 kg/cm² betrieben. Eine Gasphase war nicht vorhanden, jedoch war die Arbeitsweise im übrigen die gleiche, wie oben beschrieben.

Die Bedingungen und Ergebnisse der in den Beispielen 5 bis 9 beschriebenen Versuche sind in Tabelle V genannt.

Beispiele 5, 6 und 7

Diese drei Versuche veranschaulichen den Einfluß des Arbeitens in zwei Reaktorstufen auf die Molekulargewichtsverteilung. Änderungen der Molekulargewichtsverteilung sind in einem einzelnen Reaktor schwierig zu erreichen, jedoch zeigen die nachstehend angegebenen Ergebnisse eindeutig, wie leicht eine Änderung der Molekulargewichtsverteilung in einem mehrstufigen Reaktorsystem möglich ist.

Im Falle von Beispiel 5 wurden in der ersten Reaktorstufe 85% Polymerisat hergestellt, bei dem das Verhältnis von viskosimetrisch ermitteltem Molekulargewicht zum Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{M}_v/\overline{M}_n$) 2,2 betrug. Dies deutet auf ein Polymerisat hin, das eine enge Molekulargewichtsverteilung hat und schwierig zu verarbeiten ist.

In Beispiel 6 wurde daher das Verhältnis $\overline{M}_v/\overline{M}_n$ auf 3,5 erhöht und die Molekulargewichtsverteilung erweitert, indem nur 50% des Polymerisats in der ersten Stufe gebildet wurden. In Beispiel 7 wurde Wasserstoff als Kettenüberträger in die erste Stufe eingeführt ($H_2/VOCl_3 = 3,0 \text{ Mol/Mol}$). Hierdurch ergab sich eine weitere Erweiterung der Molekulargewichtsverteilung und ein besser zu verarbeitendes Polymerisat mit einem $\overline{M}_v/\overline{M}_n$ -Wert von 4,0.

Als Katalysator wurde bei diesen Versuchen $VOCl_3\text{-Al}_2Et_3Cl_3$ verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle V genannt.

Beispiele 8 und 9

Diese Versuche wurden im 3,8 l-Reaktor und in dem nachgeschalteten 11,35 l-Reaktor durchgeführt, wobei $2VOCl_3/Ti(OBu)_4\text{-AlEt}_2Cl$ als Katalysator verwendet und ein Terpolymeres von Äthylen, Propylen und 5-Äthyliden-2-norbornen (ENB) hergestellt wurde.

In Beispiel 8 wurde der 3,8 l-Reaktor allein verwendet und ENB in einer Menge von 0,21 kg/100 kg Hexan zugeführt. Der

23.3.90

Wirkungsgrad des Katalysators betrug 665. In Beispiel 9 wurde das aus dem 3,8 l-Reaktor austretende Produkt dem 11,35 l-Reaktor zusammen mit zusätzlichen Monomeren und Lösungsmittel zugeführt. Ein Polymerisat mit dem gleichen Äthylengehalt und der gleichen Mooney-Viskosität wie in Beispiel 8 wurde gebildet, jedoch wurde der Wirkungsgrad des Katalysators von 665 auf 956 erhöht. Die Ergebnisse sind in Tabelle V genannt.

309883/1345

ORIGINAL INSPECTED

2332890

- 19 -

T a b e l l e V

Bei- spiel	Temp., °C	Verweil- zeit, Minuten	Al/V Mol/Mol	Frischeinsatz, Gew.-Teile/100 Teile Hexan		Wirkungs- grad des Kat.	Polym.- Zusammen- setzung Gew.-% C ₂	Mooney- Visk. bei 100°C
				1	2			
5	29	33	12	12	8	0,008	1,0	3,8
6	11	27	10	11	8	0,009	0,75	5,0
7	11	26	11	11	8	0,009	0,75	4,5
8	26,5	-	13,5	0	6,5	0,0075	3,2	0
9	26,5	32	13,5	28	6,5	0,008	3,2	2,0

309883 / 1345

2332890

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von elastomeren Copolymerisaten von Äthylen mit einem höheren C₃-C₁₀- α -Olefin und gegebenenfalls zusätzlich mit einem acyclischen oder alicyclischen nichtkonjugierten Diolefin, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei Rührwerksreaktoren hintereinanderschaltet,
 - a) Äthylen, ein höheres C₃-C₁₀- α -Olefin und gegebenenfalls zusätzlich das acyclische oder alicyclische nichtkonjugierte Diolefin, einen Ziegler-Natta-Katalysator, der aus wenigstens einer Übergangsmetallkomponente und einem Cokatalysator in Form einer Organoaluminiumverbindung der Formel R_mAlX_n besteht, in der R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest aus der aus C₁-C₁₂-Alkylresten, Alkylarylresten, Arylalkylresten und Cycloalkylresten bestehenden Gruppe, m eine Zahl von 1 bis 3, X ein Halogenatom mit einer Ordnungszahl von 17 oder mehr als 17 und die Summe von m und n = 3 ist, in den ersten Reaktor gibt,
 - b) einen Teil der Monomeren im ersten Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von -50° bis 150°C und einem Druck von 0 bis 70 atü unter Bildung eines Polymerzements polymerisiert,
 - c) den Polymerzement aus dem ersten Reaktor in einen mit dem ersten Reaktor hintereinandergeschalteten zweiten Reaktor führt,
 - d) Äthylen, das höhere C₃-C₁₀- α -Olefin, zusätzliches acyclisches oder alicyclisches nichtkonjugiertes Diolefin und/oder den Übergangsmetallkatalysator und/oder den Cokatalysator in Form der Organoaluminiumverbindung der Formel R_mAlX_n, in der R, m, X und n die oben genannten Bedeutungen haben, in den zweiten Reaktor gibt,
 - e) die Monomeren unter im wesentlichen gleichen Bedingungen wie im ersten Reaktor weiter polymerisiert,

309883/1345

2332890

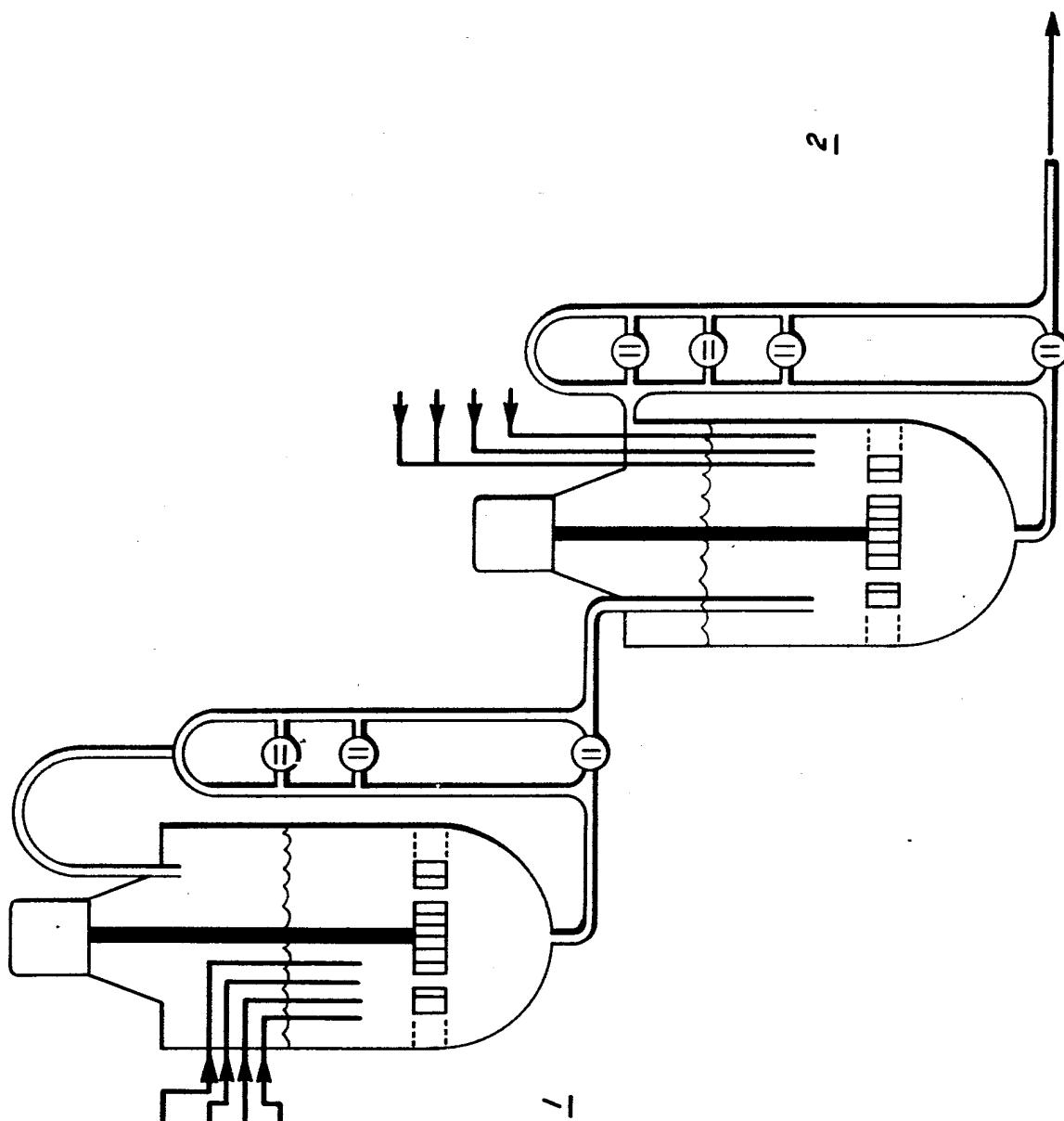
- f) den Inhalt aus dem zweiten Reaktor entleert und die Polymerisationsreaktion des entleerten Inhalts beendet und
 - g) das Copolymerisat isoliert und aufarbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzliches Äthylen, das höhere C₃-C₁₀- α -Olefin und acyclisches oder alicyclisches nicht-konjugiertes Diolefin in den zweiten Reaktor gegeben werden.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Monomereneinsatz aus Äthylen, Propylen und einem geringen Anteil eines nicht-konjugierten acyclischen oder alicyclischen Diolefins besteht.
 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-konjugiertes Diolefin 5-Äthyliden-2-norbornen verwendet wird.
 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Organoaluminium-Cokatalysator in den ersten Reaktor Diäthylaluminiumchlorid und in den zweiten Reaktor Äthylaluminiumsesquichlorid gegeben wird.
 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallkomponente VOCl₃ verwendet wird.
 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallkomponente VOCl₃ in Kombination mit Ti(0-butyl)₄ verwendet wird.
 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzliche Übergangsmetall-Katalysatorkomponente in den zweiten Reaktor gegeben wird.
 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart eines Lösungsmittels gearbeitet wird, wobei zusätzliches Lösungsmittel in den zweiten Reaktor gegeben wird.

309883/1345

22
Leerseite

2332890

- 23 -



Z004 45 14 17.02 16.73 20.17 24.74

309883/1345